



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08L 83/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/32694 (43) Date de publication internationale: 8 juin 2000 (08.06.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02933</p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 novembre 1999 (26.11.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/15160 27 novembre 1998 (27.11.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DALBE, Bernard [FR/FR]; 13, allée de Bretagne, F-69005 Lyon (FR). MICHIELS, Sylvie [FR/FR]; 10, rue Honoré de Balzac, F-69200 Venissieux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, Boîte Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITIONS HARDENING INTO TRANSLUCENT ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF HUMIDITY</p> <p>(54) Titre: COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns organopolysiloxane compositions obtainable by the following successive steps: step 1: reacting (i) at least a linear diorganopolysiloxane reagent A comprising a hydroxyl group at each chain end; (2i) and at least a hydroxyl organopolysiloxane resin B having a weight content of hydroxyl group ranging from 0.1 to 10 %; (3i) with at least a polyalkoxysilane C; step 2: introducing in the medium of step 1 (6i) a mineral filler G based on amorphous silica and (7i) an efficient amount of a catalyst H consisting of at least one titanium organic derivative; step 3: the resulting mixture is subjected to devolatilization carried out at a pressure less than atmospheric pressure.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne des compositions organopolysiloxanes qui sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, des étapes successives ci-après définies: étape (1) où on fait réagir: (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne; (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 %; (3i) avec au moins un polyalkoxysilane C; étape (2) où on introduit dans le milieu de l'étape 1: (6i) une charge minérale G à base de silice amorphe et (7i) une quantité efficace d'un catalyseur H consistant dans au moins un dérivé organique du titane; étape 3 au cours de laquelle le mélange de base obtenu, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES
DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES
DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

5 La présente invention a pour objet des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères adhérents et translucides en couche mince (c'est-à-dire dans un intervalle d'épaisseur allant notamment de 0,3 à 3 mm), en opérant dès la température ambiante (c'est-à-dire dans un intervalle de températures allant de 5°C à 35°C) et en présence
10 d'humidité.

 Il est connu de préparer des compositions ayant ces propriétés par mélange principalement de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) à groupements terminaux alkoxy, de charge(s) minérale(s) ne générant pas d'opacité, de silanes substitués par des groupes hydrolysables particuliers, d'agent(s) améliorant l'adhérence et d'un
15 catalyseur de durcissement (ou de réticulation).

 Des compositions de ce type figurent plus spécialement dans US-A-5.674.936 et US-A-5.698.653. Les compositions conformes à cet art antérieur sont formées par mélange d'un polymère diorganopolysiloxane à groupements terminaux alkoxy, d'une charge minérale siliceuse, d'un polymère diorganopolysiloxane non réactif à
20 groupements terminaux trialkylsiloxyle, d'un catalyseur de durcissement à base d'un titanate de tétraalkyle et d'un agent améliorant l'adhérence consistant dans un isocyanurate de tris-1,3,5-(trialkoxysilyl)alkyle (dans le cas de US-A-5.674.936) ou dans un silane époxydé (dans le cas de US-A-5.698.653).

 Les compositions conformes à cet art antérieur nécessitent impérativement l'emploi
25 dès le départ d'un polymère diorganopolysiloxane déjà fonctionnalisé (comprenant au moins deux groupements alkoxy à chaque extrémité de chaînes), lequel est obtenu en faisant réagir, dans une étape préalable séparée, un tri- ou un tétraalkoxysilane sur un polymère diorganopolysiloxane comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaînes, en présence d'un catalyseur. Les compositions conformes à cet art
30 antérieur nécessitent impérativement encore l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence.

 La présente invention a pour but de proposer de nouvelles compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui sont obtenues en partant directement de polymères organopolysiloxanes comportant dans leur structure des groupements hydroxy.

35 Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes de ce type qui subiront in situ, au cours de leur préparation, une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du

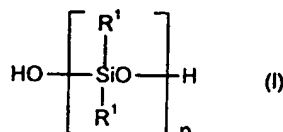
degré maximal de fonctionnalisation accessible et présenteront de ce fait un haut niveau de stabilité au stockage en cartouche.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui ne font pas appel obligatoirement à l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence et qui permettent d'obtenir, sans emploi d'un pareil agent, des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats, en particulier les matières plastiques comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui peuvent être préparées en utilisant indifféremment un mode discontinu ("Batch") ou un mode continu.

Il a donc été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

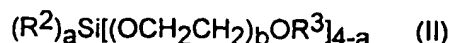
- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :
 - (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ (motif M), $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ (motif D), $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;

(3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formule :



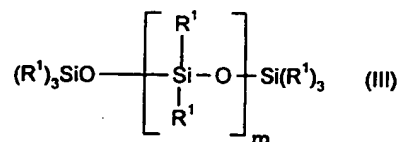
5 dans laquelle :

- le substituant R^2 représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

10 (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;

15 (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :

- + au moins un alcool aliphatique ϵ en C_1 à C_3 ; et/ou
- + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



20

dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

25

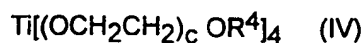
- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,

(6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;

30

(7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :

- + des monomères H1 de formule :



35

dans laquelle :

- les substituants R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- 5 - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R^4 possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R^4 possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole R^4 a la signification précitée avec le
- 10 symbole c représentant zéro ;
- (8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et
- (9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications
- 15 dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;
- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Conformément à une disposition préférée de l'invention, on utilise, pour préparer

20 les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- 25 - de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

30 Conformément à une disposition plus préférée de l'invention, on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 5 à 15 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 3,5 à 7 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- 35 - une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 1 partie d'alcool(s) E,
- de 5 à 20 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 8 à 20 parties de charge siliceuse G,

- de 0,5 à 3 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

Les substituants R^1 mentionnés ci-avant pour les polymères organopolysiloxanes A et F (facultatifs) comprennent :

- 5 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone
10 tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de
15 carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux β -cyanoéthyle et γ -cyanopropyle.

20 A titre d'exemples concrets de motifs $(R^1)_2SiO_{2/2}$ ou $(R^1)_2SiO$ présents dans les diorganopolysiloxanes hydroxylés A de formule (I) et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs F facultatifs de formule (III), on peut citer :

- $(CH_3)_2SiO$,
- $CH_3(CH_2=CH)SiO$,
- $CH_3(C_6H_5)SiO$,
- 25 $(C_6H_5)_2SiO$,
- $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$,
- $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$,
- $NC-CH(CH_3)CH_2(CH_2=CH)SiO$,
- $NC-CH_2CH_2CH_2(C_6H_5)SiO$.

30 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères hydroxylés A de formule (I) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés A de formule (I) peuvent éventuellement comprendre des motifs T
35 de formule $R^1SiO_{3/2}$ et/ou des motifs SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères non réactifs F (facultatifs) de formule (III).

Les substituants R^1 des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radicaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères hydroxylés A ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères non réactifs F (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères non réactifs F, quand on les utilise, peuvent être introduits soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1, soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 2, soit à la fois dans l'un et l'autre de ces milieux ; dans ce dernier cas, la fraction de constituant F introduite dans le milieu de l'étape 1 peut être identique ou différente (en termes de nature et/ou de proportions du constituant de chaque fraction) de la fraction de constituant F introduite aussi dans le milieu de l'étape 2. De préférence, le constituant F est introduit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1.

Comme exemples de substituants R^1 des résines organopolysiloxanes hydroxylées B qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux R^1 de ce type mentionnés nommément ci-avant pour les polymères hydroxylés A et les polymères non réactifs F (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables on peut citer les résines organopolysiloxane hydroxylées B ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT hydroxylées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants R^1 sont des radicaux méthyle. Les groupements hydroxyles des résines B peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

S'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II), on peut citer, à titre d'exemples concrets de substituants R^2 qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants R^1

des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F. Comme exemples de radicaux R^3 , on peut citer les radicaux alkyles en C_1 à C_4 , tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle.

Parmi les polyalkoxysilanes C de formule (III) qui sont utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer ceux ci-après listés :

- 5 $Si(OCH_3)_4$
- $Si(OCH_2CH_3)_4$
- $Si(OCH_2CH_2CH_3)_4$
- $(CH_3O)_3SiCH_3$
- 10 $(C_2H_5O)_3SiCH_3$
- $(CH_3O)_3Si(CH=CH_2)$
- $(C_2H_5O)_3Si(CH=CH_2)$
- $(CH_3O)_3Si(CH_2-CH=CH_2)$
- $(CH_3O)_3Si[CH_2-(CH_3)C=CH_2]$
- 15 $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$
- $Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_4$
- $CH_3Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_3$
- $(CH_2=CH)Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$
- $C_6H_5Si(OCH_3)_3$
- 20 $C_6H_5Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_3$.

Les polyalkoxysilanes C de formule (III) utilisés de préférence sont : $Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$, $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

25 En ce qui concerne le catalyseur D de fonctionnalisation, en présence duquel se déroule la réaction des polymères hydroxylés A et des résines hydroxylées B avec les polyalkoxysilanes C, on peut faire appel en particulier aux composés suivants :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3.504.051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1.495.011),
- 30 - les carbamates (cf. EP-A-0.210.402),
- la lithine (cf. EP-A-0.367.696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0.457.693).

On recommande, dans le cadre de la présente invention, d'utiliser comme catalyseur D la lithine, de formule $LiOH$ ou $LiOH, H_2O$. De préférence, elle est utilisée en solution dans au moins un alcool aliphatique E ayant de 1 à 3 atomes de carbone, tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools.

Lorsque un (ou des) alcool(s) est (sont) présent(s) dans le milieu réactionnel, la quantité employée se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 2 parties en poids, et de préférence de 0,2 à 1 partie en poids, pour 100 parties de polymère(s) hydroxylé(s) A.

Par quantité catalytiquement efficace de catalyseur D, on entend une quantité telle
5 que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ comme agent de fonctionnalisation. Dans la plupart des cas, on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur pour 1 mole de groupements silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) apportés d'une part par le (ou les) polymère(s)
10 hydroxylé(s) A et d'autre part le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B. Dans le cas préféré faisant appel à la lithine, on utilise de 0,005 à 0,5 moles de LiOH pour 1 mole de groupements silanols.

Comme indiqué ci-avant, la charge minérale G est constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent,
15 c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granules ou de billes, dès lors que cette charge est suffisamment dispersée au sein des compositions selon la présente invention, de manière à atteindre l'objectif souhaitée de translucidité.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention,
20 conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est
25 généralement supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et, de préférence, comprise entre 100 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des
30 diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes ou des hexaorganodisilazanes (cf. FR-A-1.126.884, FR-A-1.136.885, FR-A-1.236.005). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 2 à 20 % de leur poids de composés organosiliciques.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement H, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles R^4 dans les dérivés organiques du titane H1 de formule (IV),
35 les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

Comme exemples concrets de monomères H1 de formule (IV), peuvent être cités : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de β -méthoxyéthyle, le titanate de β -éthoxyéthyle, le titanate de β -propoxyéthyle, le titanate de formule $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$. Comme exemples concrets de polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates monomères, peuvent être cités : les polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle.

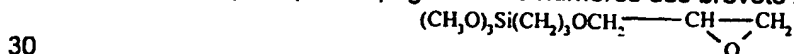
Pour la réalisation de l'invention, comme catalyseur de durcissement, on utilise de préférence les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes selon la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agent(s) auxiliaire(s) I tel(s) que notamment, pour 100 parties en poids de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

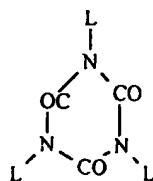
- éventuellement de 0,1 à 10 parties d'un agent d'adhérence I1,
- éventuellement une quantité efficace d'au moins un composé pris dans le groupe formé par des antifongiques I2, des bactéricides I3, des diluants inertes organiques I4 (tels que par exemple : le toluène, le xylène, l'heptane, le "White-Spirit" le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène), des plastifiants I5 appartenant par exemple au groupe des alkylbenzènes de poids moléculaire supérieur à 200 g/mole comprenant un reste alkyle ramifié ou non ayant de 10 à 30 atomes de carbone, des agents thixotropants I6.

De préférence, l'agent d'adhérence I1, quand on en utilise un, est choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux isocyanato, époxy, alkényle et isocyanurate.

A titre illustratif peuvent être cités les composés organosiliciques répondant aux formules ci-après (accompagnées des numéros des brevets les décrivant) :



US-A-4.115.356



où L = $-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

US-A-3.517.001

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacé éventuellement l'air chassé par un gaz inerte anhydre, par exemple par de l'azote.

5 Pour cette préparation, il est recommandé d'utiliser un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans l'étape 1, les constituants A, B, C, D, E (facultatif) et F (facultatif) ; puis dans l'étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants G, H, F (facultatif) et I (facultatif) ; et
- 10 - d'évacuer dans l'étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool E éventuellement utilisé).

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à 15 crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

Chacune des étapes mise en oeuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple 20 de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 30 minutes) pour arriver à des compositions homogènes.

25 L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre 20.10²Pa et 900.10² Pa, pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

Les compositions conformes à l'invention sont stables au stockage en l'absence d'eau, durcissant dès la température ambiante en présence d'humidité. Le durcissement 30 (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Elles peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA ; les caoutchoucs 35 naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Les compositions conformes à l'invention conduisent, après durcissement, à des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats et qui présentent de plus l'avantage d'une part de ne pas jaunir au cours du temps sous l'action oxydante de l'air, et d'autre part de ne pas être corrosifs vis-à-vis de métaux ou alliages métalliques, comme par exemple l'aluminium, l'acier, le cuivre, le bronze, avec lesquels ils sont en contact ou sur lesquels ils adhèrent.

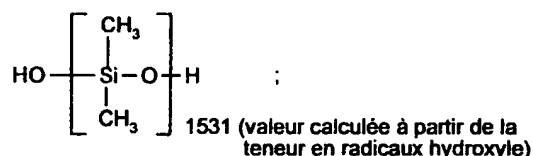
Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter sa portée.

10 EXEMPLE 1

Composition préparée selon un mode discontinu.

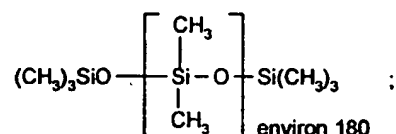
Etape 1 : on introduit dans un malaxeur muni d'une agitation tripale de type papillon, de 2 litres :

- 15 - 670 g d'une huile silicone α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane A de viscosité 135.000 mPa.s à 25°C ayant 0,03 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,2 g de radicaux OH) ; ce polyorganosiloxane A a pour formule moyenne :



20

- 90 g d'une huile α, ω -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 1000 mPa.s à 25°C ; ce polyorganosiloxane F a pour formule moyenne :



25

- et 90 g de résine organopolysiloxane hydroxylée B de type MDT ayant 1 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,9 g de radicaux OH) et constituée de : 4 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, 71 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 25 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$; cette résine présente une viscosité de 100 mPa.s à 25°C.

30

L'introduction a lieu dans l'ordre indiqué ci-dessus en opérant à température ambiante (23°C). Une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est agité, à 200 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on ajoute 30 g de vinyltriméthoxysilane C ; le contenu du malaxeur est agité ensuite, à 200 tours/minute, pendant 2 minutes.

Au bout de cette période, on introduit dans le malaxeur 4 g d'une solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H₂O) dans du méthanol (soit 0,16 g de lithine LiOH, H₂O D et 3,84 g de méthanol E), et on laisse réagir sous agitation à 200 tours/minute durant 2 minutes.

Pendant l'étape 1, la température de la masse réactionnelle a varié dans une zone allant de 23°C à 30°C.

10 Etape 2 : au bout de la période précitée, on introduit à la température ambiante (23°C) 100 g de silice de combustion G commercialisée par la Société DEGUSSA sous la marque AEROSIL 200, ayant une surface spécifique de 200 m²/g, traitée par de l'octaméthylcyclotétrasiloxane, cet agent de traitement représentant environ 6 % du poids de la charge traitée ; cette silice traitée est introduite progressivement, sous agitation
15 variable, sur une période de temps de 18 minutes ; une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est ensuite agité, à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on introduit 13 g de titanate de n-butyle H1, et on agite le contenu du malaxeur à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Pendant l'étape 2, la température de la masse réactionnelle s'est élevée jusqu'à
20 atteindre la valeur de 75°C.

Etape 3 : au bout de la période précitée, le contenu du malaxeur est encore agité à 150 tours/minute, à la température où il se trouve (environ 75°C), durant 6 minutes en opérant cette fois sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de
25 40.10² Pa, puis il est conditionné dans un emballage étanche à l'humidité de l'air et à la vapeur d'eau.

On obtient une composition monocomposante ayant l'aspect d'une pâte homogène, translucide et collante.

On mesure les différentes propriétés, recherchées, mentionnées ci-après :

30

1. Propriétés d'application :

• Temps Hors Collant :

C'est une mesure du temps de réticulation en surface de la composition, à 23°C et
35 à une humidité relative de 50 %. Ce temps Hors Collant peut généralement être corrélé à plusieurs paramètres importants pour l'utilisateur tels que notamment le temps au bout duquel la surface de la composition n'est pas déformée sous l'effet d'un léger contact avec le doigt ou bien "n'attrape" plus la poussière présente dans l'air environnant.

Cette mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM C 679-87 (révisée en 1992), en utilisant une "masse rectangulaire" de 17 g au lieu de 30 g.

- Indice de jaune :

5 Une fraction de composition est étendue à la râcle sur une surface de façon à réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %. Le film ainsi réticulé est ensuite introduit dans une étuve à 100°C pendant 7 jours.

10 Pour réaliser la mesure d'indice de jaune, on utilise un spectrophotomètre commercialisé par la Société ACS, sous la référence SPECTRO SENSOR II.

Le film réticulé, après son séjour dans l'étuve, est placé sur le spectrophotomètre. On travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C" (qui représente le rayonnement de la lumière moyenne du jour) et en utilisant une grande ouverture (10° d'angle). Dans ces conditions, on peut calculer un indice de jaune ; il s'agit de l'Indice de
15 Jaune (1925), défini de la manière suivante :

$$\text{Indice de Jaune (1925)} = \frac{128.X - 106.Z}{Y}$$

20 où X, Y et Z sont les valeurs trichromatiques de la C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage). Plus l'indice est faible, moins l'échantillon est jaune.

- Indice de transparence :

25 Une autre fraction de composition est étendue à la râcle sur une carte de contraste (commercialisée par la Société ERICHSEN GmbH, sous la référence 2415) de façon à réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %.

Pour mesurer l'indice de transparence, on utilise le spectrophotomètre décrit ci-avant à propos de la mesure d'indice de jaune.

30 On se place en mode "transparence" et on effectue deux mesures : d'abord sur la partie blanche de la carte de contraste, puis sur la partie noire de cette dernière. Pour réaliser les mesures, on travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C", avec une ouverture de 10° d'angle. L'indice de transparence est calculé en effectuant le rapport des valeurs Y fond noir/Y fond blanc.

2. Propriétés d'adhérence sur PVC (polychlorure de vinyle) :

L'autoadhérence de la composition est évaluée en déposant, à partir d'une autre fraction de composition, deux cordons d'environ 5 mm d'épaisseur sur différents supports en PVC. La longueur de chaque support, correspondant à la longueur de chaque cordon déposée, est d'environ 75 mm.

Deux cas peuvent se présenter :

- soit le support PVC est recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on retire ledit film et on effectue immédiatement le dépôt des deux cordons de composition ;
- soit le support PVC n'est pas recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on nettoie à l'aide d'un chiffon sec le support PVC préalablement à l'application des deux cordons de composition.

Ensuite, on laisse réticuler les cordons pendant 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Puis les supports supportant les cordons sont immergés pendant 4 jours à 23°C dans un bain d'eau distillée à 23°C. Ensuite, on retire les supports du bain et on laisse sécher 24 heures à 23°C, avant d'effectuer le test d'adhérence par pelage.

Ce test s'effectue de la façon suivante :

- + à l'aide d'une lame de rasoir, dégager l'extrémité d'un des cordons sur environ 10 mm ;
- + le positionner à 120° d'angle par rapport au plan du support ;
- + exercer une traction, à la main, permettant de décoller ou d'arracher le cordon sur environ 50 mm ;
- + renouveler l'opération sur le deuxième cordon ;
- + examiner ensuite les flans d'adhérence sur le support.

S'il n'y a aucun film de composition résiduelle à la surface du support, la rupture est dite adhésive. La composition n'adhère pas sur le support PVC : on notera (-) dans le tableau des résultats correspondants.

S'il reste un film continu de composition à la surface du support, la rupture est dite cohésive. La composition adhère bien sur le support PVC : on notera (+) dans le tableau des résultats.

3. Propriétés mécaniques :

A l'aide d'une râcle, on étale un film de 2 mm d'épaisseur à partir d'une autre fraction de la composition à évaluer.

Dans le cas où l'on désire effectuer des mesures en 6 mm d'épaisseur, on étale une autre fraction de la composition dans une rainure de 6 mm d'épaisseur et de 20 mm de largeur. On arase à l'aide d'une spatule.

Dans tous les cas, on laisse réticuler la composition 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Sur les produits réticulés, on mesure les propriétés suivantes :

5 a) Dureté Shore A :

Les mesures sont effectuées sur la face de la composition ayant réticulé en contact avec l'air. Pour le film de 6 mm, la mesure est effectuée sur une épaisseur, tandis que, pour le film de 2 mm, la mesure est effectuée en superposant 3 épaisseurs de films.

Les mesures sont effectuées selon les indications de la norme ASTM-D-2240.

10

b) Propriétés mécaniques sur film de 2 mm :

On prépare des éprouvettes de type H2 et on effectue les mesures selon les indications de la norme AFNOR-T-46002.

On relève les valeurs suivantes :

- 15
- résistance à la rupture (en MPa), notée R/R ;
 - allongement à la rupture (en %), noté A/R ;
 - module à 100 % d'allongement (en MPa), noté M100.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I donné ci-après.

20 EXEMPLE 2

Composition préparée selon un mode continu.

La composition est préparée selon un mode continu en opérant dans une extrudeuse double-vis fabriquée par la Société WERNER PFLEIDERER. Les vis ont un
25 diamètre égal à 58 mm et une longueur égale à 192 cm.

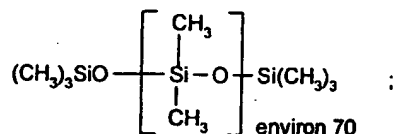
La vitesse de rotation des vis est fixée à 500 tours/minute.

Cette extrudeuse est équipée de 8 zones de régulation de température du fourreau, chaque zone ayant 24 cm de longueur. Les zones 1 à 8 du fourreau sont toutes
soumises à un refroidissement par circulation d'eau à 15°C.

30 Etape 1 : on introduit dans la zone n° 1 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C) :

- 53 kg/heure de l'huile silicone α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane A ayant les spécifications données ci-avant à l'exemple 1 ;
- 7,2 kg/heure de la résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant les spécifications
35 données ci-avant à l'exemple 1 ;

- 7,2 kg/heure d'huile α,ω -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 100 mPa.s à 25°C, ayant pour formule moyenne :



5

- 0,3 kg/heure de la solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H₂O) dans du méthanol, qui est décrite ci-avant dans l'exemple 1 ; et
- 2,4 kg/heure de vinyltriméthoxysilane C.

10 Etape 2 : on introduit dans la zone n° 2 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C), 9 kg/heure de la silice de combustion G ayant les spécifications données ci-avant à l'exemple 1, puis le titanate de n-butyle H1 est introduit dans la zone n° 5 de l'extrudeuse à raison de 1 kg/heure, en opérant à nouveau cette alimentation à température ambiante (23°C).

15 Etape 3 : la matière contenue dans l'extrudeuse est soumise ensuite dans la zone n° 7 de l'appareil à une opération de dévolatilisation conduite sous une pression de l'ordre de 66.10² Pa. Le débit de sortie de l'extrudeuse est de 80 kg/heure et la température de la composition qui sort de l'extrudeuse est égale à 80°C.

20 Les différentes propriétés figurent dans le tableau 1 suivant.

25

30

35

TABLEAU 1

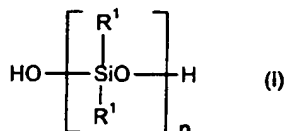
Propriétés	Exemple 1	Exemple 2
Temps Hors Collant (min)	85	120
Indice de Jaune	4,0	4,0
Indice de transparence	12,5	14
Adhérence sur PVC		
PVC u (1)	+	+
PVC Kommerling (2)	+	+
PVC Rehau (3)	+	+
PVC Vêka (4)	+	+
PVC Anglian (5)	+	+
DSA (2 mm)	21	17
DSA (6 mm)	22	20
R/R (2 mm) en MPa	2,4	2,4
A/R (2 mm) en %	820	950
M 100 (2 mm) en MPa	0,46	0,35

- 5 (1) PVC mis dans le commerce par la Société INTERPLAST INDUSTRIE sous la dénomination PVC u.
- (2) PVC mis dans le commerce par la Société KOMMERLING sous la dénomination PVC Kommerling.
- 10 (3) PVC mis dans le commerce par la Société REHAU sous la dénomination PVC Rehau.
- (4) PVC mis dans le commerce par la Société VEKA sous la dénomination PVC Vêka.
- (5) PVC mis dans le commerce par la Société ANGLIAN sous la dénomination PVC Anglian.

REVENDEICATIONS

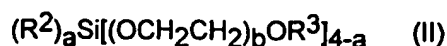
1.- Compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :
 - (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

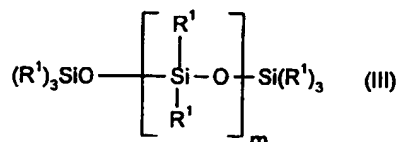
- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ (motif M), $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ (motif D), $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;
- (3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formule :



dans laquelle :

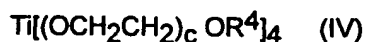
- le substituant R^2 représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 ;

- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;
- (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;
- (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :
 - + au moins un alcool aliphatique E en C₁ à C₃ ; et/ou
 - + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



dans laquelle :

- les substituants R¹, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,
 - (6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;
 - (7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :
 - + des monomères H1 de formule :



dans laquelle :

- les substituants R⁴, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R⁴ possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R⁴ possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole R⁴ a la signification précitée avec le symbole c représentant zéro ;

(8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et

(9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;

- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

2.- Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

3.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les substituants R¹ des polymères hydroxylés A, des résines hydroxylées B et des polymères facultatifs F sont pris dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone ,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

4.- Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que les substituants R¹ sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle

5.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les résines organopolysiloxanes hydroxylées B sont des résines ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q.

5 6.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que, s'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II) :

- les substituants R^2 sont les mêmes radicaux que ceux mentionnés ci-avant dans la revendication 3 pour les substituants R^1 ;
- les radicaux R^3 sont des radicaux alkyles en C_1 à C_4 .

10

7.- Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que les polyalkoxysilanes C de formule (II) sont choisis parmi : $Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$, $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

15 8.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que l'on utilise comme catalyseur D de fonctionnalisation, la lithine de formule $LiOH$ ou $LiOH$, H_2O .

20 9.- Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que l'on utilise de 0,005 à 0,5 mole de lithine pour 1 mole de groupements silanols apportés d'une part par le (ou les) polymère(s) hydroxylé(s) A et d'autre part par le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B.

25 10.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la charge minérale G est choisie parmi les silices de précipitation, traitées ou non, sous forme de poudre, les silices de combustion, traitées ou non, sous forme de poudre ou leurs mélanges, les surfaces spécifiques BET de ces silices étant supérieures à $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 11.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement H est choisi parmi des dérivés organiques du titane, incluant les monomères H1 de formule (IV) et les polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères H1, dans la structure desquels le symbole R^4 est pris dans le groupe formé par les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

35

12.- Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement est choisi parmi les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

5

13.- Elastomères translucides en couche mince allant notamment de 0,3 à 3 mm, adhérant sur divers substrats, obtenus par durcissement, à des températures allant de 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/FR 99/02933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 May 1990 (1990-05-09) cited in the application example 7	1-13
Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 December 1997 (1997-12-16) cited in the application examples 6,7 claims	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2000

Date of mailing of the international search report

28/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Hoepfner, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 367696 A	09-05-1990	FR 2638752 A	11-05-1990
		AT 111127 T	15-09-1994
		AU 627238 B	20-08-1992
		AU 4396789 A	10-05-1990
		CA 1338063 A	13-02-1996
		DE 68918045 D	13-10-1994
		DE 68918045 T	26-01-1995
		ES 2063835 T	16-01-1995
		JP 1927983 C	12-05-1995
		JP 2182728 A	17-07-1990
		JP 6045698 B	15-06-1994
		US 5079324 A	07-01-1992
US 5698653 A	16-12-1997	EP 0806450 A	12-11-1997
		JP 10087993 A	07-04-1998
		US 5674936 A	07-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/02933

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L83/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification ainsi que des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 mai 1990 (1990-05-09) cité dans la demande exemple 7	1-13
Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 décembre 1997 (1997-12-16) cité dans la demande exemples 6,7 revendications	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou toute autre moyen

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Hoepfner, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/02933

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 367696 A	09-05-1990	FR 2638752 A	11-05-1990
		AT 111127 T	15-09-1994
		AU 627238 B	20-08-1992
		AU 4396789 A	10-05-1990
		CA 1338063 A	13-02-1996
		DE 68918045 D	13-10-1994
		DE 68918045 T	26-01-1995
		ES 2063835 T	16-01-1995
		JP 1927983 C	12-05-1995
		JP 2182728 A	17-07-1990
		JP 6045698 B	15-06-1994
		US 5079324 A	07-01-1992
US 5698653 A	16-12-1997	EP 0806450 A	12-11-1997
		JP 10087993 A	07-04-1998
		US 5674936 A	07-10-1997